

AOI

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-127363

(43)Date of publication of application : 06.10.1981

(51)Int.Cl.

C07D249/04  
C07D249/06

(21)Application number : 55-030779

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

(22)Date of filing : 11.03.1980

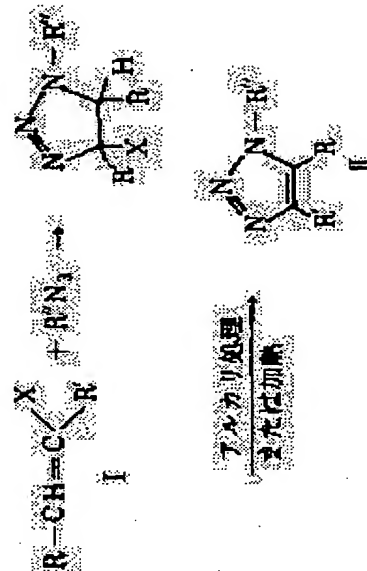
(72)Inventor : HIRATANI KAZUHISA  
NAKAGAWA TSUTOMU

## (54) PREPARATION OF 1,2,3-TRIAZOLE DERIVATIVE

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a 1,2,3-triazole derivative which is an intermediate for a medicine, agricultural chemical, etc. in high yield, by reacting a halogenated vinyl compound as a raw material with an azide compound, and treating the reaction product with an alkali or under heating.

CONSTITUTION: A halogenated vinyl compound expressed by formula I (R is H, alkyl or aryl; X is halogen; R' is carboxyl, a functional derivative thereof, alkylcarbonyl or arylcarbonyl) as a raw material is reacted with an azide compound expressed by the formula R''-N<sub>3</sub> (R'' is aryl or alkyl), and the reaction product is then treated with an alkali or by heat to afford a 1,2,3-triazole derivative of formula II. The treatment with an alkali is carried out by using triethylamine or sodium hydroxide at room temperature for 1W2hr. The heat treatment is carried out at 80W 100° C for 1W2hr.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭56—127363

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 D 249/04  
249/06

識別記号

庁内整理番号  
7431—4C  
7431—4C

⑰ 公開 昭和56年(1981)10月6日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 3 頁)

① 1,2,3-トリアゾール誘導体の製造方法

目409—201

② 特 願 昭55—30779

② 発 明 者 仲川 勤

③ 出 願 昭55(1980)3月11日

茨城県新治郡桜村吾妻2丁目70  
9—304

④ 発 明 者 平谷和久

③ 出 願 人 工業技術院長

茨城県筑波郡谷田部町松代4丁

④ 指定代理人 工業技術院製品科学研究所長

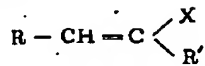
明 細 書

1. 発明の名称

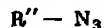
1, 2, 3-トリアゾール誘導体の製造方法

2. 特許請求の範囲

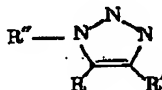
一般式



(式中、Rは水素、アルキル基又はアリール基であり、Xはハロゲン原子であり、R'はカルボキシル基又はその官能性誘導体基あるいはアルキルカルボニル又はアリールカルボニル基である)で表わされるハロゲン化ビニル化合物と、一般式



(式中、R''はアルキル基又はアリール基である)で表わされるアジド化合物とを反応させた後、アルカリ処理又は加熱処理することを特徴とする一般式

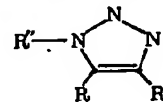


(式中、R, R', R'' は前記と同じ)

で表わされる1, 2, 3-トリアゾール誘導体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は1, 2, 3-トリアゾール誘導体の新規な製造方法に関するものである。さらに詳しくいうと、本発明は、一般式



(I)

(式中、Rは水素原子、アルキル基又はアリール基であり、R'はカルボン酸基又はその官能性誘導体基あるいはアルキルカルボニル基又はアリールカルボニル基であり、R''はアルキル基又はアリール基を示す)

で表わされる1, 2, 3-トリアゾール誘導体の製造方法に関するものである。このような1, 2, 3-トリアゾール誘導体は、医薬、農薬などの中間体として有用である。

前記したような1, 2, 3-トリアゾール誘導

体は、従来は、一般的に、アセチレン誘導体とアジド化合物をオートクレープ中高温処理して得るか又は②ビニル化合物とアジド化合物を反応させて得られた1, 2, 3-トリアゾリン誘導体を酸化処理することによって製造されていた。しかしながら、これらの従来法においては、①の方法の場合、アセチレン誘導体の入手の問題、オートクレープの使用が必要であるなどの反応条件の問題、②の方法の場合、第2段目の反応で酸化反応を含み、収率の低下を引き起こすなどの問題があった。

本発明は、このような従来法とは異なり、一般式



(式中、R及びR'は前記と同じであり、Xはハロゲン原子である)

で表わされるハロゲン化ビニル化合物と、一般式



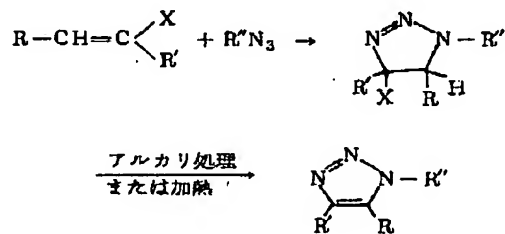
(式中、R''は前記と同じである)

は、エステル基(—COOR'')、R''はメチル、エチル、プロピル、シクロヘキシルなどのアルキル基、フェニル、ベンジルなどのアリール基)、シアノ基(—CN)、アミド基(—CONH<sub>2</sub>)、メチルカルボニル、エチルカルボニルなどのアルキルカルボニル基、フェニルカルボニル、トリルカルボニルなどのアリールカルボニル基が挙げられる。式(I)におけるR'の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、オクチル、ドデシル、シクロヘキシルなどのアルキル基、フェニル、ベンジル、β-フェニルエチルなどのアリール基が挙げられる。

本発明で用いる原料化合物(II)としては、Xとして臭素を含むものが好ましい。このような化合物は、アクリル酸又はその官能性誘導体を臭素化してその二重結合に臭素を付加させた後、脱臭化水素を行うことになり容易に得ることができる。

本発明の反応は、無溶媒又は反応溶媒の存在下で行われ、反応温度は10～100℃、好ましくは20～40℃である。反応溶媒としては反応物を溶解させ得るものであれば任意であり、ジメチル

で表わされるアジド化合物とを反応させた後、アルカリ処理又は加熱処理することの特徴とする。本発明の反応を化学式で示すと次の通りである。



前記式(I)におけるRの具体例としては、メチル、エチル、プロピル、シクロヘキシルなどの鎖状又は環状のアルキル基、フェニル、ベンジル、トリルなどのアリール基が挙げられる。また、式(I)で示したハロゲン原子Xの具体例としては、塩素や臭素を挙げることができ、また置換基R'は、カルボン酸基(—COOH)又はそれから常法により誘導されるカルボン酸の官能性誘導体基、あるいはアルキルカルボニル基又はアリールカルボニル基であり、この場合の官能性誘導体基の具体例として

ホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサンなどが好適であり、殊にジメチルホルムアミドが好ましい。

反応生成物は、アルカリ処理又は加熱処理する。このアルカリ処理又は加熱処理は、反応生成物である1, 2, 3-トリアゾリン誘導体から脱ハロゲン化水素を行わせ、目的とするトリアゾール誘導体を得ることを目的として行うもので、この場合、アルカリ処理は、アルカリとしては、トリエチルアミン、ピリジンジメチルアニリンなどの有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどの無機アルカリを用いて室温で1～2時間行う。加熱処理は、反応生成物を、80～100℃において、1～2時間加熱することによって実施される。

次に本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

#### 実施例1

α-臭化メチルアクリル酸エステル2.0gとベンジルアジド1.3gを無溶媒で室温20℃で3週

間暗中に放置しておく。反応後、反応混合物にトリエチルアミン 1.0 g を含むベンゼンを 50 ml 加え 1 時間攪拌する。不溶物をロ別し、ロ液をエバポレートして生成物 2.0 g (収率 91%) を得た。このものは元素分析及び IR, NMR, Mass スペクトル分析の結果 1-ベンジル-4-メトキシカルボニル-1, 2, 3-トリアゾールであることが確認された。

#### 実施例 2

実施例 1 と同様にして  $\alpha$ -臭化エチルアクリル酸エステル 1.0 g と  $\beta$ -フェニルエチルアジド 0.7 g を 4 日間室温で反応させてトリエチルアミンで処理した後、生成物 1-フェニルエチル-4-エトキシカルボニルが 1, 2, 3-トリアゾール 0.9 g (収率 75%) 得られた。

#### 実施例 3

実施例 1 と同様にして  $\alpha$ -臭化アクリル酸 1.5 g とベンジルアジド 1.3 g を室温 4 日間放置してトリエチレン処理すると 1-ベンジル-4-カルボキシル-1, 2, 3-トリアゾールが 1.8 g (

収率 88%) 得られた。

#### 実施例 4

実施例 3 において、反応溶媒としてジメチルホルムアミド 3 ml を加え室温で 12 日間放置したのちトリエチルアミン処理すると、実施例 3 の生成物が 1.3 g (収率 65%) 得られた。

#### 実施例 5

実施例 1 と同様にして  $\alpha$ -臭化ビニルメチルケトン 1.8 g とベンジルアジド 1.3 g を室温で 3 週間放置したのちトリエチルアミン処理すると生成物 1-ベンジル-4-メチルカルボニル<sup>1, 2</sup>, 3-トリアゾールが 0.8 g (収率 40%) 得られた。

#### 実施例 6

実施例 1 と同様にして  $\alpha$ -臭化アクリルアミド 1.0 g とベンジルアジド 1.0 g を室温で 4 日間放置後トリエチルアミン処理すると 1-ベンジル-4-アミノカルボニル-1, 2, 3-トリアゾールが 1.0 g (収率 69%) 得られた。

#### 実施例 7

実施例 1 と同様にして  $\alpha$ -臭化エチルアクリル酸エステル 1.0 g と *n*-オクチルアジド 0.8 g を室温 6 日間放置後トリエチルアミン 0.6 g で処理すると、1-*n*-オクチル-4-メトキシカルボニル-1, 2, 3-トリアゾールが 0.87 g (収率 67%) 得られた。

指定代理人 工業技術院製品科学研究所長

川 上 達 也